(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 146 097**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.06.88**

(51) Int. Cl.⁴: **C 07 C 93/04**, F 15 D 1/00, F 17 D 1/16

(21) Anmeldenummer: **84114979.2**

(22) Anmeldetag: **08.12.84**

(54) **Oxalkylierte quaternäre Ammonium-Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Strömungsbeschleuniger.**

(30) Priorität: **17.12.83 DE 3345806**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **26.06.85 Patentblatt 85/26**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **08.06.88 Patentblatt 88/23**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LI NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A-3 223 718

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 22, 26. November 1984, Seite 80, Nr. 193617s, Columbus, Ohio, US

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

(72) Erfinder: **Ohlendorf, Dieter, Dr., Am Kühlen Grund 4, D-6237 Liederbach (DE)**
Erfinder: **Hofinger, Manfred, Dr., Hoher Göll Weg 7, D-8269 Burgkirchen (DE)**

EP 0 146 097 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

LIBER, STOCKHOLM 1988

Beschreibung

Es ist allgemein bekannt, daß turbulent strömende Flüssigkeiten an den sie begrenzenden Wänden einen Reibungswiderstand erfahren. Es ist auch bekannt, daß man diesen Reibungswiderstand durch Zusatz geringer Mengen bestimmter Stoffe herabsetzen kann. Stoffe, die diese Wirkung zeigen, werden im englischen Sprachgebrauch als "drag reducing agents" bezeichnet. Im deutschsprachigen Raum wird für diese Stoffe die Bezeichnung "Strömungsbeschleuniger" verwendet (im folgenden abgekürzt durch SB). Unter einem Strömungsbeschleuniger versteht man danach einen Stoff, der in geringerer Menge einer turbulent oder pulsierend strömenden Flüssigkeit zugesetzt, diese Flüssigkeit - unter sonst gleichen Bedingungen - schneller strömen läßt. Strömungsbeschleuniger bewirken, daß man mit einer gegebene Pumpe durch eine gegebene Rohrleitung mehr Flüssigkeit fördern kann.

In vielen Fällen ist allein schon diese Tatsache ein technischer Gewinn, wenn z. B. eine Rohrleitung im Normalbetrieb voll ausgelastet ist und zu bestimmten Zeiten ein Spitzenvorbrauch zu fördern wäre. Da mit einer gegebenen Pumpleistung bei der Verwendung von Strömungsbeschleunigern mehr Flüssigkeit gefördert werden kann, wird auch in vielen Fällen die damit verbundene Energieeinsparung einen technischen Vorteil bringen. Schließlich kann man, wenn man die Durchsatzmenge nicht vergrößern will, bei Verwendung von SB den Druckverlust herabsetzen oder Rohre mit kleinerem Querschnitt verwenden. Beides sind Maßnahmen, die die Wirtschaftlichkeit im Betrieb einer Rohrleitung verbessern können.

Als Strömungsbeschleuniger für Wasser oder wäßrige Lösungen sind neben hochmolekularen Verbindungen, wie Polyethylenoxid und Polyacrylamid, Lösungen von einigen Tensiden bekannt. Zusätze hochmolekularer Verbindungen besitzen jedoch nur eine beschränkte praktische Einsatzfähigkeit als Strömungsbeschleuniger, da sie in Bereichen hoher Scher- und Dehnbeanspruchung, wie z. B. in Pumpen oder in geringem Maß in der turbulenten Grenzschicht nahe der Rohrwandung, durch mechanischen Abbau irreversibel ihre Wirksamkeit als Strömungsbeschleuniger verlieren. Für geschlossene Wasserkreisläufe, in denen die selbe wäßrige Lösung durch ein Rohrleitungssystem ständig umgepumpt wird, sind hochmolekulare Zusätze folglich ungeeignet, da der irreversible mechanische Abbau eine laufende Nachdosierung mit wirksamer hochmolekularer Substanz erforderlich macht.

Zusätze von Tensiden in Wasser weisen bekanntlich nicht den Nachteil des irreversiblen mechanischen Abbaues auf (US-PS-3 961 639). Zwar läßt sich auch hier in Bereichen sehr hoher Dehn- und Scherbeanspruchung, wie z. B. in Pumpen, ein mechanischer Abbau beobachten, der jedoch völlig reversibel ist, sobald die Lösung diese Bereiche passiert hat. So ist die strömungsbeschleunigende Wirkung einer wäßrigen Lösung von Na-Oleat bei Zusatz von KCl + KOH oder NaCl+NaOH von Savins beschrieben (Reol. Acta 6, 323 (1967)). Asslanow et al., Akad. Nauk SSSR, Mekh. Zhidk. Gaza 1, 36-43 (1980)) untersuchten u.a. wäßrige Lösungen von Na-Laurat, -Myristat, -Palmitat und - Stearat bei pH = 11 als SB.

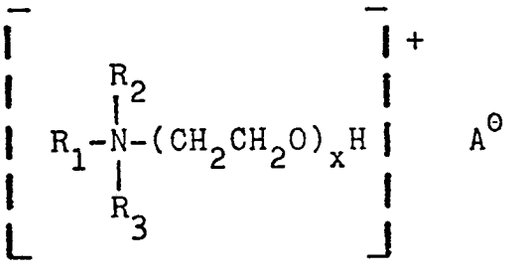
Chang et al. (US-PS-3 961 639) beschrieben die strömungsbeschleunigende Wirkung wäßriger Lösungen einiger nicht ionischer Tenside mit Fremdelektrolytzusatz bei Temperaturen im Bereich des Trübungspunktes.

Wesentliche Nachteile der genannten Tensidlösungen sind ihre relativ hohen Einsatzkonzentrationen von mindestens 0,25 Gew.-%, die Bildung unlöslicher Seifen mit Ca^{2+} und anderen Kationen, die Ausbildung zweier Phasen, die sich bei längerem Stehen trennen und zu Verstopfungen führen können, die Notwendigkeit der Zugabe von korrosionsfördernden Fremdelektrolyten, sowie ein sehr enger Temperaturbereich von wenigen Grad Celsius, in dem SB-Wirkung auftritt. Ebenfalls bekannt ist, daß wäßrige Lösungen einiger kationischer Tenside, wie z. B. Cetylpyridiniumbromid (Inzh. Fiz. Zh. 38, No. 6, 1031-1037 (1980)) oder Cetyltrimethylammoniumbromid (Nature, 214, 585-586 (1967)) in jeweils 1 : 1 molarer Mischung mit α-Naphthol als SB wirksam sind.

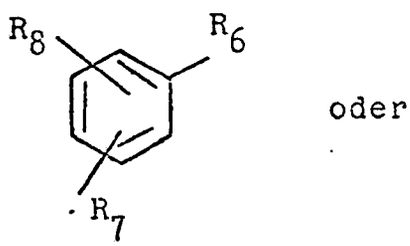
Derartige Mischungen verlieren jedoch ihre Wirksamkeit als SB innerhalb weniger Tage durch chemischen Abbau (US-PS-3 961 639; J.L. Jakin, J.L. Chang S. DI-1 bis DI-14 Conference Proceeding: Intern. Conference on Dra Reduction, 4. - 6. 9. 1974 Rolla, Missouri, USA). Als weiterer entscheidender Nachteil dieser Mischungen ist die schlechte Wasserlöslichkeit des α-Naphthols zu nennen, sowie insbesondere der sehr hohe Anteil an korrosiven Halogenidionen wie z. B. das Br^-. Bekannt ist auch die Verwendung von n-Hexadecyltrimethylammoniumsalicylat als SB. Diese Verbindung läßt sich jedoch nur durch aufwendige Reinigungsoperationen frei von korrosiven Halogen-Ionen herstellen und zeigt zudem eine Wirksamkeit als SB nur bis zu einer Temperatur von 70° C. Die Verwendung verschiedener quaternärer Ammoniumverbindungen als SB ist auch aus der Anmeldung WO 83/01583 bekannt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß zum Unterschied zu allen bisher als SB bekannten Tensiden die nachfolgend aufgeführten Verbindungen in reiner Form auch ohne jegliche Zusätze in wäßriger Lösung schon in kleinsten Konzentrationen als Strömungsbeschleuniger wirksam sind, wobei diese Tenside, bedingt durch das Herstellverfahren, völlig frei von korrosiven Elektrolyten, wie z. B. Cl^- oder Br^-, sind. Weiterhin wurde gefunden, daß diese Verbindungen ihre Wirksamkeit auch bei Dauerbeanspruchung über Wochen nicht verlieren. Zusätzlich zeigen einige der Verbindungen auch Wirksamkeit über 80° C.

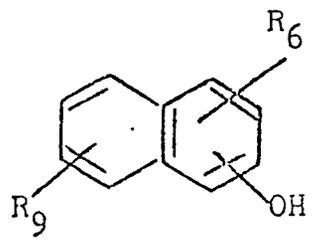
Gegenstand der Erfindung sind neue quarternäre Ammoniumverbindungen der Formel



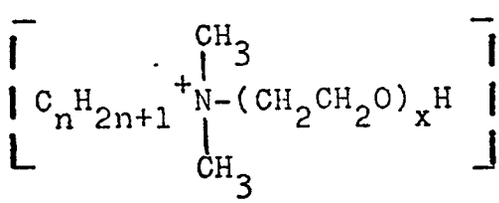
worin
R_1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 C-Atomen;
R_2 und R_3, gleich oder verschieden, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen;
x eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 3; sowie
$A^{\ominus}$ ein Alkyl- oder Alkenylsulfonat-Anion, vorzugsweise ein geradkettiges C_6-C_9-Alkylsulfonat-oder C_6-C_9-Alkenylsulfonat-Anion, wobei die Summe der C-Atome in R_1 und im Sulfonat-Anion mindestens 21 betragen soll, ein Alkyl- oder Alkenylcarboxylat-Anion, vorzugsweise ein geradkettiges C_6-C_9-Alkylcarbonat oder C_6-C_9-Alkenylcarbonat-Anion, wobei die Summe der C-Atome in R_1 und im Carboxylat-Anion mindestens 23 betragen soll,
ein Benzoat-, Naphthoat- oder Phenylsulfonat-Anion bedeuten, vorzugsweise ein Anion der Formeln



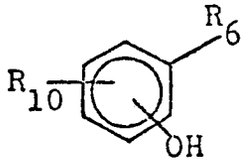
oder



wobei
R_6 $-COO^-$ oder $-SO_3^-$,
R_7 Wasserstoff oder Hydroxy in den Stellungen 2 und 3 zu R_6, NO_2, Fluor, Chlor, Brom oder Jod in der Stellung 3 zu R_6,
R_8 C_1-C_5-Alkyl, C_2-C_5-Alkenyl oder C_1-C_5-Alkoxy in den Stellungen 3, 4 oder 5 zu R_6 und
R_9 Wasserstoff oder Methyl ist, wobei das Tosylat-Ion ausgenommen ist.
Besonders bevorzugt sind Kationen der Formel



wobei
x eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 1,5 und
n eine Zahl von 12 bis 24 ist, in Kombination mit den folgenden Anionen
a) mit $C_6H_{13}SO_3^-$ für n = 20-24
b) mit $C_7H_{15}SO_3^-$ für n = 14-22
c) mit $C_8H_{17}SO_3^-$ für n = 14-20
d) mit 2-Phenylsulfonat, m-Halogenbezoat oder Salicylat
e) mit einem Anion der Formel



mit

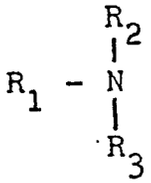
R_6 = SO_3^- oder COO^- und

R_{10} = C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy vorzugsweise in den Stellungen 4 oder 5 zu R_6 und OH vorzugsweise in den Stellungen 2 und 3 zur Carboxylgruppe.

f) mit den Anionen 2-Hydroxy-1-naphthoat, 3-(oder 4)-Hydroxy-2-naphthoat oder den entsprechenden Derivaten der Naphtholsulfonsäuren.

g) mit $C_7H_{15}COO^-$ für n = 16-24
mit $C_8H_{17}COO^-$ für n = 16-24
mit $C_9H_{19}COO^-$ für n = 14-22
mit $C_{10}H_{27}COO^-$ für n = 14-16

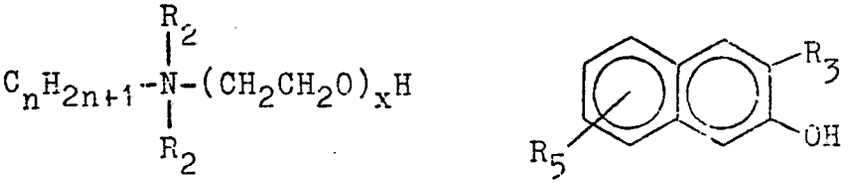
Die erfindungsgemäßen Ammoniumverbindungen werden hergestellt, ausgehend von tertiären Aminen der Formel



Diese wiederum sind in bekannter Weise erhältlich durch reduktive Alkylierung von primären Aminen mit Formaldehyd. Die klassische Reaktionsweise dabei ist die Leuckart-Wallach-Reaktion unter Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel. Bei moderneren Verfahren wird die reduktive Alkylierung mit Formaldehyd in Gegenwart von Nickelkatalysatoren unter Wasserstoffdruck durchgeführt. Zusätzliche Möglichkeiten zur Herstellung dieser unsymmetrischen tertiären Amine sind die Reaktion von Fettalkoholen mit Dimethylamin in Gegenwart von Kupfer-, Chrom- oder Kobaltkatalysatoren sowie die Umsetzungen von Fettnitrilen, Alkylhalogeniden, Alkanalen oder Fettsäuren mit Dimethylamin.

Das tertiäre Amin wird nun mit der Säurekomponente und mit Ethylenoxid umgesetzt. Dabei können diese beiden Reaktionspartner gleichzeitig zugegeben und zur Umsetzung gebracht werden. Bevorzugt ist es jedoch, erst die Neutralisation mit der jeweiligen Säure vorzunehmen, was während des Aufheizens auf die Reaktionstemperatur geschehen kann, und danach Ethylenoxid zuzusetzen. Die Carbonsäure wird in äquimolarer Menge zum tertiären Amin eingesetzt, die Menge des Ethylenoxids beträgt 1,5 bis 5 mol, vorzugsweise ca. 2 mol pro mol Amin. Die Reaktion wird in wäßrigem Medium durchgeführt, dem gegebenenfalls ein polares organisches Lösungsmittel, zum Beispiel ein Alkanol mit niedriger C-Zahl, zugesetzt werden kann. Die Reaktion wird in einem geschlossenem Reaktionsgefäß bei einer Temperatur von 80 bis 90°C und bei leichtem Überdruck von bis zu 3 bar vorgenommen. Die Reaktionszeit beträgt im allgemeinen 3 - 7 Stunden.

Die so erhaltenen quartärneren Ammoniumverbindungen, einschließlich der Verbindungen, bei denen $A^{\ominus}$ ein Tosylat-Ion bedeutet, eignen sich zur Verminderung des Reibungswiderstandes von wäßrigen Medien. Sie werden zugegeben in Konzentrationen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,5 Gew.-%, wobei jedoch für jedes Tensid eine andere untere kritische Konzentrationsgrenze für eine ausreichende Wirksamkeit als SB existiert, die jedoch, wie weiter hinten beschrieben, durch einen einfachen Vorversuch bestimmt werden kann. Die Wirkung als SB ist außerdem abhängig von der Temperatur. Die erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen zeigen eine ausreichende Wirkung als SB verteilt über den Temperaturbereich von 0°C bis 120°C, wobei jedes einzelne Tensid jeweils eine Wirkungsbreite von ca. 40°C ($\pm$10°C) besitzt. Die untere Temperaturgrenze ist bei allen Tensiden jeweils die Löslichkeitstemperatur in Wasser (Krafft-Punkt). Ist das Tensid jedoch in Lösung, so kann die Löslichkeitstemperatur einige Stunden bis Wochen um 5 bis 20°C unterschritten werden. Bei Verwendung der C_{12}-Alkylverbindungen eignen sich die genannten Tenside auch als SB für Temperaturen kleiner 0°C, wenn die Schmelztemperatur des Lösungsmittels Wasser durch Zumischung anderer Lösungsmittel, wie z. B. Ethylenglykol oder Isopropanol erniedrigt wird. Eine Absenkung der Schmelztemperatur durch Elektrolytzugabe ohne Verlust der Wirksamkeit als SB ist nur bedingt möglich. Für Temparaturen im Bereich von 80 bis 120°C sind besonders die folgenden Verbindungen geeignet.



wobei
n eine ganze Zahl von 20 bis 24 und
x eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 1,5 ist, und
R_2 für Methyl oder Ethyl,
R_3 für COO^- oder SO_3^- und
R_5 für H oder Methyl steht.

Weiter wurde gefunden, daß durch Erhöhung des pH-Wertes der wäßrigen Lösung auf pH-Werte über 9, vorzugsweise auf pH = 9,5 bis 11, durch Zugabe von NaOH oder anderer Basen oder durch Zugabe von Na_2CO_3 oder anderer Salze, die den pH-Wert erhöhen, die Wirksamkeit als SB entweder nicht beeinflußt wird, wie z. B. bei den Sulfonaten, oder wesentlich verbessert wird, wie z. B. bei den Hydroxybenzoaten und den davon abgeleiteten Verbindungen. Auch eine Absenkung des pH-Wertes mit HCl oder anderen starken Säuren auf pH-Werte unter 4,5 führt zu der gleichen Beeinflussung der SB-Wirkung der Tenside.

Die Zugabe anderer Fremdelektrolyte führt von keiner Beeinflussung, wie z. B. bei den Sulfonaten, bis zu einer Verbesserung der Wirkung als SB, wie z. B. bei den Hydroxybenzoaten und den davon abgeleiteten Verbindungen.

Als solche Fremdelektrolyte kommen in Frage beispielsweise schwache Säuren wie Essigsäure oder Ameisensäure und Salze, die aus den folgenden Ionen gebildet werden: Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall-, Ammonium- oder Aluminium-Kationen; Halogenide, $ClO_3^{\ominus}$, $ClO_4^{\ominus}$, $BrO_3^{\ominus}$, $JO_3^{2\ominus}$, $S_2O_3^{2\ominus}$, $SO_4^{2\ominus}$, $S_2O_8^{2\ominus}$, $NO_2^{\ominus}$, $B_4O_7^{2\ominus}$, $NO_3^{\ominus}$, $PO_4^{3\ominus}$, $CO_3^{2\ominus}$, $CH_3COO^{\ominus}$, $C_2O_4^{2\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $CrO_4^{2\ominus}$, $Cr_2O_7^{2\ominus}$.

Die Menge dieser Fremdelektrolyte, die man der wäßrigen Tensidlöung zugeben kann, ist nach oben begrenzt durch die Konzentration, bei der ein Aussalzeffekt für das Tensid auftritt, verbunden mit einer Abnahme oder dem völligen Verschwinden der Wirksamkeit als SB.

Die Wirkung der Fremdelektrolyte hängt auch ab von der Wertigkeit der Ionen und zwar verschiebt sich die Wirkung zu geringeren Konzentrationen gemäß folgendem Schema:
1-1-wertiger Elektrolyt 2-1 wertiger Elektolyt
1-2-wertiger Elektrolyt 2-2-wertiger Elektrolyt
3-2-wertiger Elektrolyt 2-3-wertiger Elektrolyt.

Die Verbesserung der Wirksamkeit als Strömungsbeschleuniger bei den Hydroxybenzoaten und den daraus abgeleiteten Verbindungen ist besonders effektiv bei Zugabe eines Salzes, das gleichzeitig den pH-Wert auf pH $\geq$ 9,9 anhebt. So wirkt sich z. B. die Zugabe von Na_2CO_3 im Konzentrationsbereich von 0,1C bis 10C besonders positiver aus, wenn C die molare Konzentration des eingesetzten Tensids ist.

Anstelle der Zugabe von Salzen kann man auch so vorgehen, daß man das Halogensalz des kationischen Tensids R_1K^+ Hal^-, wie z. B. $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2\ (CH_2CH_2O)_xH]Hal$ mit x = 1 bis 1,5 und mit Hal = Cl, Br, J im molaren Verhältnis 1 : 1 mit einem Alkalisalz des Anions NaA, wie z. B. Na-n-alkyl-1-sulfonat, Na-hydroxybenzoat und die davon abgeleiteten Säureanion oder wie z. B. Na-hydroxy-naphthoat als Strömungsbeschleuniger einsetzt. Die Wirkung ist dann gleich der Wirkung, die man mit den reinen Tensidsalzen unter Zusatz von Alkalihalogeniden erreicht. Auch Mischungen die vom molaren Verhältnis 1 : 1 abweichen, wie z. B. 1 : 2, zeigen noch Wirkung als SB.

Die maximale Wirksamkeit als Strömungsbeschleuniger ist auch von der Zeit abhängig, die verstrichen ist seit der Herstellung der wäßrigen Tensidlösungen. Die Tensidlösungen zeigen zwar bereits sofort nach dem Ansetzen der Lösungen eine Wirkung als Strömungsbeschleuniger, doch kann sich diese Wirkung während einer Woche noch deutlich ändern. Die Zeit, die benötigt wird, um eine optimale Wirkung zu erzielen, läßt sich für den Einzelfall unschwer durch einfache Versuche ermitteln. In den meisten Fällen wird die optimale Wirkung nach einer Woche erreicht. Eine Änderung oder Verbesserung der Wirkung tritt dann nicht mehr ein.

Von einigen Tensiden, wie z. B. dem Hexadecylpyridiniumsalicylat ist bekannt (H. Hoffmann et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85 (1981), 255), daß sie ab einer ganz bestimmten, für jedes Tensid charakteristischen Konzentrationen, der CMC_{II}, große nichtkugelförmige, meist stäbchenförmige Mizellen aus den einzelnen Tensidionen und Gegenionen aufbauen.

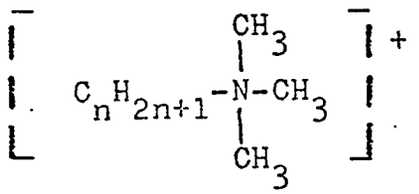
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Tenside in wäßriger Lösung immer dann als Strömungsbeschleuniger wirksam sind, wenn sie für Konzentrationen größer der CMC_{II} nichtkugelförmige, vorzugsweise stäbchenförmige Mizellen ausbilden. Nichtkugelförmige, vorzugsweise stäbchenförmige Mizellen liegen vor, wenn bei der Untersuchung der Tensidlösung mit Hilfe der Methode der elektrischen Doppelbrechung mit gepulstem, rechteckförmigem elektrischen Feld (E. Frédericq und C. Houssier, Electric Dichroism and Eletric Birefringence, Clarendon Press, Oxford 1973 und H. Hoffmann et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85 (1981), 255) eine Meßsignal gefunden wird, aus dessen Abfall sich eine Relaxationszeit von $\tau \geq$

0,05 µs bestimmen läßt.

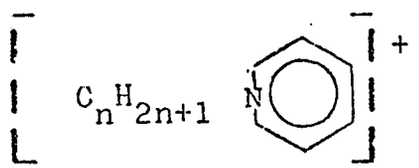
Die untere Konzentrationsgrenze, ab der ein Tensid in wäßriger Lösung als Strömungsbeschleuniger wirksam ist, wird daher immer durch dic CMC_{II}, vorzugsweise durch den 1,5-fachen Konzentrationswert der CMC_{II}, festgelegt. Die Bestimmung der CMC_{II} ist z. B. durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Tensidlösung in Abhängkeit von der Tensidkonzentration möglich, wie bei H. Hoffmann et al. (Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 85 (1981), 255) beschrieben. Es zeigte sich, daß der Wert der CMC_{II} temperaturabhängig ist und sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Tensidkonzentrationen verschiebt. So beträgt z. B. für C_{16}DE-Sal die CMC_{II} bei 40° C 250 ppm und bei 60° C 2000 ppm.

Zur Festlegung der Tensidkonzentration; die minimal notwendig ist, um eine ausreichende Wirkung als SB in einem bestimmten Temperaturbereich zu erzielen, ist die Bestimmung der CMC_{II} bei der Anwendungstemperatur mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit ein geeigneter Vorversuch.

Bei all den genannten Untersuchungen zeigte es sich bisher, daß nur Tenside, die Kationen der folgenden Formeln



und



mit n = 12-24

enthalten, stäbchenförmige Mizellen aufbauen und als Strömungsbeschleuniger wirksam sind. Da aber schon kleine Variationen am quartären Stickstoff zu einem Verlust der Wirksamkeit als SB führen, ist die Wirkung der hier beanspruchten Verbindungen, die eine zusätzliche hydrophile Gruppe enthalten, als SB völlig unvorhersehbar und überraschend.

Die Untersuchung der genannten Tenside auf ihre Wirksamkeit als SB erfolgt in den meisten Fällen in der üblichen Art, indem für die jeweilige wäßrige Lösung der Tenside der Druckabfall ΔP über die Strecke L bei Durchströmen eines Rohres mit dem Querschnitt d für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten u gemessen wurde. Aus diesen Werten lassen sich die dimensionslosen Größen, Reibungsbeiwert λ und die Reynoldszahl Re, berechnen,

$$\lambda = \frac{2d}{\rho u^2} \cdot \frac{\Delta P}{L}$$

$$RE = \frac{u \cdot d}{\gamma}$$

wobei ρ die Dichte und γ die kinematische Viskosität bedeuten. Üblicherweise werden für ρ und γ jeweils die entsprechenden Werte des reinen Lösungsmittels, Wasser, eingesetzt. Die so erhaltenen Werte, λ, Re für die untersuchten Tensidlösungen wurden in der üblichen doppelt logaritmischen Auftragung γ gegen Re mit den entsprechenden Werten für reines Wasser, wiedergegeben durch

$$1/\sqrt{\lambda} = 2 \log RE \sqrt{\lambda} - 0{,}8$$

verglichen. Eine Wirkung als SB oder auch Reibungsminderung liegt dann vor, wenn gilt:

$\lambda_{H_2O} - \lambda_{SB} > 0$,

bzw. die Größe der Reibungsminderung in Prozent berechnet sich nach:

$$\alpha = \% \text{ Reibungsminderung} = \frac{\lambda_{H_2O} - \lambda_{SB}}{\lambda_{H_2O}} \times 100$$

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, wirken die genannten Tensidlösungen als SB in der Weise, daß die prozentuale Reibungsminderung mit ansteigender Reynoldszahl zunimmt, dann aber nach Überschreiten einer bestimmten Reynoldszahl, Re_{max}, mit maximaler prozentualer Reibungsminderung, sehr schnell wieder abnimmt. Der Grad der Wirksamkeit einer Tensidlösung als SB soll im folgenden Text durch die Größe von Re_{max} gekennzeichnet werden; demnach besitzt einer Tensidlösung mit Re_{max} = 20 000 eine bessere Wirksamkeit als SB als eine Tensidlösung mit Re_{max} = 10 000. Der zugehörige, α-Wert soll mit α_{max} gekennzeichnet werden. Die Untersuchungen der Tensidlösungen ergaben meistens nur dann reproduzierende

Ergebnisse, wenn die wäßrigen Lösungen der Tensid-Salze vor den Messungen jeweils für ca. 1 Woche bei den Meßtemperaturen aufbewahrt wurden. Die Lösungen zeigen zwar auch sofort nach dem Ansetzen eine Wirkung als Strömungsbeschleuniger, die sich jedoch im Verlauf einer Woche noch deutlich ändern kann.

Die so behandelten Tenside wurden einer Vielzahl von Tests unterzogen. So ergaben Dauerversuche über viele Tage, wie aus Beispiel 22 ersichtlich, daß bei den aufgeführten Tensiden keine Abnahme ihrer strömungsbeschleunigenden Wirkung durch mechanischen oder chemischen Abbau auftritt. Weiterhin zeigte sich, daß die Wirksamkeit als SB der genannten Tenside mit zunehmender Konzentration zunimmt; allerdings steigt auch die Viskosität der Lösungen an, so daß die prozentuale Reibungsminderung bei kleineren Reynoldszahlen schlechter wird, wie aus der Zeichnung zu entnehmen ist.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß sich die genannten Tensid-Salze als Strömungsbeschleuniger überall dort eignen, wo Wasser durch Rohrleitungen gepumpt wird, insbesondere aber dort, wo Wasser in einem Rohrleitungssystem ständig im Kreislauf umgepumpt wird, wie z. B. in Kühl- und Heizkreisläufen, da hier eine hohe Langzeitstabilität des SB, wie sie die genannten Tensid-Salze aufweisen, unbedingt erforderlich ist.

Die Zudosierung der Tensid-Salze in das die Rohrleitungen durchströmende Wasser kann sowohl in Form einer konzentrierten Tensidlösung (1 - 10 Gew.-%) erfolgen, als auch durch Zugabe der reinen kristallinen Tensid-Salze. Wegen des guten Durchmischungseffektes ist eine Zudosierung in das Rohrleitungssystem kurz vor einer Pumpe der günstigste Ort.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

Hexadecyl-dimethyl-poly(oxethyl)$_{1-2}$-ammonium-salicylat

In einem 1 l-Rührautoklaven werden 137 g (0,5 mol) Hexadecyldimethylamin, 69,1 g (0,5 mol) Salicylsäure, 166 g Wasser und 42 g Isopropanol vorgelegt. Nach Erreichen einer Reaktionstemperatur von 80°C werden 44 g (1,09 mol) Ethylenoxid so zugegeben, daß ein Druck von maximal 3 bar erreicht und eine Temperatur von 95°C nicht überschritten wird. Die Gesamtreaktionszeit beträgt ca. 6 - 7 Stunden bei ca. 80°C, wobei der Druck auf 0,2 bar absinkt. Die Analyse dieses Produktes weist einen Quaternisierungsgrad von 95 % auf.

Der Quaternisierungsgrad wird als Verhältnis aus der Zweiphasen-Titration der quaternären Ammoniumverbindung bei pH 1 bis 2 bzw. pH 10 mit Natrium-Dodecylsulfat ermittelt.

Beispiel 2

Dodecyl-dimethyl-poly(oxethyl)$_{1-2}$-ammonium-salicylat

Zur Herstellung dieser Verbindung werden 130,1 g (0,6 mol) Dodecyldimethylamin, 82,9 g (0,6 mol) Salicylsäure in 200 g Wasser und 47 g Isopropanol, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 52,9 g (1,2 mol) Ethylenoxid umgesetzt. Der Quaternisierungsgrad der entstandenden klaren Flüssigkeit beträgt 98 %.

Beispiel 3

Eicosyl-/Docosyl-dimethyl-poly(oxethyl)$_{1-2}$-ammonium-salicylat

Zur Herstellung der genannten Substanz werden 175 g (0,5 mol) Eicosyl-/Docosyl-dimethylamin 69,1 g (0,5 mol) Salicylsäure in 168 g Wasser und 150 g Isopropanol, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 44 g (1,0 mol) Ethylenoxid umgesetzt. Der Quaternisierungsgrad des Produktes liegt bei 98,5 %. Es empfiehlt sich, einen Großteil des vorgelegten Isoropanols durch azeotrope Abdestillation mit Wasser zu entfernen.

Beispiel 4

Hexadecyl-dimethyl-poly(oxethyl)$_{1-2}$-ammonium-caprylat

Zur Herstellung werden 137 g (0,5 mol) Hexadecyldimethylamin, 72,1 g (0,5 mol) Caprylsäure in 162 g Wasser und 40 g Isopropanol, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 44 g (1,0 mol) Ethylenoxid umgesetzt. Der Quaternisierungsgrad beträgt 91,5 %.

Beispiel 5

Hexadecyl-dimethyl-poly(oxethyl)$_{1-2}$-ammnonium-(2-Hydroxy-4-methoxy)benzoat

Diese Verbindung wird analog Beispiel 1 durch Umsetzung von 68,5 g (0,25 mol) Hexadecyldimethylamin, 42,1 g (0,25 mol) 2-Hydroxy-4-methoxy-benzoesäure in 162 g Wasser und 32 g Isopropanol mit 22,1 g (0,5 mol) Ethylenoxid unter Erzielung eines Quaternisierungsgrades von 93 % erhalten.

Beispiel 6

Es wurde eine Konzentrationsreihe von 750, 1000, 1500, 2000 und 5000 Gew.-ppm von n-Hexadecyldimethyloxethylammonium-salicylat (C_{16}DE-Sal) aus Beispiel 1 in E-Wasser angesetzt, indem die entsprechenden Gewichtsmengen von 0,75; 0,1; 0,15; 0,2 und 0,5 g von C_{16}DE-Sal auf 1000 g E-Wasser eingewogen wurden. Während des Auflösens wurden die Lösungen kurz auf 90°C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (22°C) für 1 Woche ohne zu Rühren bei dieser Temperatur aufbewahrt.

Die Untersuchung auf Reibungsminderung erfolgt anschließend in einem Turbulenzrheometer [Polymer Letters, 9, 851 (1971), indem analog zu einer Spritze eine Flüssigkeitsmenge von 1,5 l mit Hilfe eines Kolbens durch das Meßrohr gedrückt wird. Die Bewegung des Kolbens wird während der Messung beschleunigt, so daß die gesamte Fließkurve, wie in der Zeichnung dargestellt, in einer Messung erfaßt wird. Der Durchmesser des Meßrohres beträgt 3 mm, die Meßstrecke für ΔP 300 mm und die Einlaufstrecke 1200 mm.

In dieser Apparater wurde dieselbe Konzentrationsreihe von C_{16}DE-Sal bei 22°C, 40°C, 55°C und 65°C gemessen, nachdem die Lösungen zuvor jeweils für 1 Woche bei den entsprechenden Temperaturen aufbewahrt worden waren.

Die Tabelle 1 faßt die Ergebnisse aller Messungen durch Wiedergabe von Re_{max} und α_{max} zusammen. Die anliegende Zeichnung gibt in der doppelt-logarithmischen Auftragung ln λ gegen ln Re die im Turbulenzrheometer bei 40°C gemessenen Fließkurven für die Konzentrationen 750, 1000 und 2000 ppm wieder.

Beispiel 7

Wie in Beispiel 6 beschrieben wurden Lösungen von $C_{20/22}$ $H_{41/45}$ $N(CH_3)_2$ CH_2CH_2OH-Salicylat (abgek. $C_{20/22}$DE-Sal) (vgl. Beispiel 3) in Wasser mit den Konzentrationen 1000, 2000 und 3000 Gew.-ppm hergestellt und im Turbulenzrheometer bei 80°C auf Reibungsminderung untersucht. Es wurden die folgenden Effekte gefunden: für 1000 ppm $Re_{max} = 5200 \pm 520$ und $\alpha_{max} = 57 \pm 3$ für 2000 ppm $Re_{max} = 7500 \pm 750$ und $\alpha_{max} = 34 \pm 2$ und für 3000 ppm $Re_{max} = 1040$ und $\alpha_{max} = 40 \pm 3$.

Beispiel 8

Lösungen mit einer Konzentration von jeweils 750 ppm ($1{,}66 \cdot 10^{-3}$ mol/l) C_{16}DE-Sal wurden wie in Beispiel 6 angesetzt und mit HCl für pH-Werte kleiner 7 und mit NaOH für pH-Werte größer 7 auf die pH-Werte 3,0; 4,1; 7,9; 9,2 und 11 eingestellt und im Turbulenzrheometer bei 40°C gemessen. Die Zugabe von NaOH und HCl erfolgte vor dem Aufheizen der Lösungen auf 90°C und die Bestimmung der pH-Werte unmittelbar vor der Messung im Turbulenzrheometer. Wie die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, bewirkt die Einstellung des pH-Wertes auf pH kleiner 4 und pH größer 10 eine deutliche Verbesserung der Wirksamkeit als SB im Vergleich zur reinen C_{16}DE-Sal Lösung gleicher Konzentration wie in Beispiel 6 beschrieben.

Beispiel 9

Unterschiedliche Mengen an NaCl wurden zusammen mit CTA-Sal, wie in Beispiel 6 beschrieben, zu wäßrigen Lösungen angesetzt, deren Konzentrationen (in mol/l) an C_{16}DE-Sal jeweils 750 ppm ($1{,}66 \cdot 10^{-3}$ mol/l) und an NaCl wie folgt gewählt wurden:

$5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1{,}66 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; 0,01; 0,05; 0,1.

Die Ergebnisse der Untersuchung auf Reibungsminderung bei 40°C im Turbulenzrheometer sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, bewirkt die NaCl-Zugabe bis zum 40- bis 60-fachen molaren Überschuß eine Verbesserung der Wirkung; als SB für C_{16}DE-Sal.

Beispiel 10

Wie in Beispiel 6 und 9 beschriebon, wurden wäßrige Lösungen mit einem Gehalt von jeweils 750 ppm ($1{,}66 \cdot 10^{-3}$ mol/l) C_{16}DE-Sal und den folgenden Konzentrationen an Na_2CO_3 (in mol/1) angesetzt:
$5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1{,}66 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; 0,01; 0,05.
Die Ergebnisse der Untersuchung auf Reibungsminderung im Turbulenzrheometer bei 40°C sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Schon die Zugabe von nur $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Na_2CO_3 verbunden mit einem Anstieg des pH-Wertes der Lösung auf 10,4 bewirkt hier eine deutliche Verbesserung der Wirkung als Strömungsbeschleuniger im Vergleich zu einer $1{,}66 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung von C_{16}DE-Sal ohne Salzzusatz.

Beispiel 11

Wie in Beispiel 6 und 9 beschrieben, wurden wäßrige Lösungen mit einem Gehalt von jeweils 750 ppm ($1{,}66 \cdot 10^{-3}$ mol/l) C_{16}DE-Sal und den folgenden Konzentrationen an Na_3PO_4 (in mol/l) angesetzt:
$2 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1{,}66 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; 0,01; und 0,05.
Die Ergebnisse der Untersuchungen auf Reibungsminderung im Turbulenzrheometer bei 40 und 55°C sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Deutliche Verbesserung der Wirksamkeit als Strömungsbeschleuniger gegenüber einer 750 ppm ($1{,}66 \cdot 10^{-3}$ molaren) Lösung von C_{16}DE-Sal ohne Zusätze tritt bei Na_3PO_4-Konzentrationen im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l auf.

Beispiel 12

Wie in Beispiel 6 und 9 beschrieben, wurden wäßrige Lösungen mit einem Gehalt von jeweils 750 ppm ($1{,}66 \cdot 10^{-3}$ mol/l) C_{16}DE-Sal und den folgenden Konzentrationen an $AlCl_3$ (in mol/l) angesetzt:
$2 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1{,}66 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$.
Die Untersuchung der Lösungen auf Reibungsminderung im Turbulenzrheometer bei 40°C ergab für die $AlCl_3$-Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Reibungsminderung mit jeweils $Re_{max} = 6500 \pm 600$ und, $\alpha_{max} = 54 \pm 4$ und für $AlCl_3$-Konzentrationen größer $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l keine Reibungsminderung mehr.

Beispiel 13

Wie in Beispiel 6 und 9 beschrieben, wurden wäßrige Lösungen mit einem Gehalt von jeweils 750 ppm ($1{,}66 \cdot 10^{-3}$ mol/l) C_{16}DE-Sal und den folgenden Konzentrationen an $CaCl_2$ (in mol/l) angesetzt:
$1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1{,}66 \cdot 10^{-3}$; 0,01;
Die Untersuchungen der Lösungen auf Reibungsminderung im Turbulenzrheometer bei 40°C sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, bewirkt die Zugabe von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis 0,01 mol/l $CaCl_2$ eine deutliche Verbesserung der Wirksamkeit als SB gegenüber der elektrolytfreien Lösung.

Beispiel 14

Zur Untersuchung der Reibungsminderung in einem Dauerversuch bei 60°C wurde eine geschlossene Strömunungsapparatur benutzt, bestehend aus einem 30 l Vorratsgefäß, einer Kreiselpumpe (Typ: CPK 50 - 250 der Firma KSB mit mechanischem Regelgetriebe), einem induktiven Durchflußmesser und einer Rohrleitung von 20 m Länge mit einem Innendurchmesser von 29,75 mm. Die Bestimmung des Druckabfalls ΔP erfolgt nach einer gehörigen Einlaufstrecke über eine Meßstrecke von 2 m. Zur Thermostatisierung dient ein Tauchsieder, der die Flüssigkeit im Vorratsbehälter elektrisch aufheizt. Während des Dauerversuches wird die Flüssigkeit ständig am Boden des Vorratsgefäßes abgepumpt und über die Rohrleitung dem Vorratsbehälter wieder zugeführt. Für E-Wasser bei 60°C läßt sich die Förderleistung der Pumpe mit Hilfe des mechanischen Regelgetriebes von 3 bis 15 m^3/h variieren entsprechend den Strömungsgeschwindigkeiten von 1,25 bis 5,6 m/s bzw. den Reynoldszahlen von 78400 bis 351000 für den Rohrdurchmesser von 29,75 mm.
Eine 4000 ppm Lösung von n-Hexadecyldimethyloxethylammonium-salicylat (C_{16}DE-Sal), hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde in dieser Apparatur auf ihre Zeitbeständigkeit als Strömungsbeschleuniger bei 60°C untersucht. Der Dauerversuch wurde bei einem Durchfluß von 13 m^3/h, entsprechend einer Strömungsgeschwindigkeit von 5,2 m/s bzw. einer Reynoldszahl von 326165 über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt. Unter den angegebenen Bedingungen passiert das gleiche Flüssigkeitsvolumen ca. 5 mal pro Minute die Kreiselpumpe. Trotz der sehr hohen Scherbeanspruchung wurde für die gesamte Versuchdauer von

14 Tagen eine konstante Reibungsminderung von 75 ± 4 % gefunden. Ein Nachlassen der Wirksamkeit durch Abbau konnte nicht festgestellt werden.

Beispiel 15

Wie in Beispiel 6 beschrieben, werde in einem ersten Versuch eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt von 5000 ppm an Dodecyldimethyloxethylammonium-salicylat (C_{12}DE-Sal), vgl. Beispiel 2, angesetzt und im Turbulenzrheometer bei 25°C auf Reibungsminderung untersucht. Es wurde Reibungsminderung mit Re_{max} = 34000 ± und α_{max} = 37 ± 4 % gefunden.

In einem zweiten Versuch wurde dieselbe 5000 ppm Lösung von C_{12}DE-Sal bei 10, 15 und 20°C in einer Scheibenapparatur auf Reibungsminderung untersucht. Bei der genannten Scheibenapparatur rotiert eine Scheibe mit einem Durchmesser von 260 mm und einer Dicke von 7 mm in der zu untersuchenden Lösung. Scheibe und Lösung befinden sich in einem thermostatisierbaren Gehäuse mit einem Innendurchmesser von 300 mm, die Spaltbreite zwischen Scheibe und Bodenplatte bzw. Scheibe und Deckplatte beträgt jeweils 14 mm. Gemessen wird das Drehmoment M der Scheibe in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl U. Aus beiden Meßgrößen lassen sich die folgenden dimensionslosen Größen berechnen:

λ = Reibungsbeiwert = $\frac{M}{0{,}5\rho\omega^2R^5}$

Re = Reynoldszahl = $\frac{\omega R^2}{\gamma}$

Die doppelt logarithmische Auftragung λ gegen Re ergibt dann vergleichbare Fließkurven, wie in Abb. 1 für das Turbulenzrheometer dagestellt. Die Fließkurve für Wasser ohne Zusätze wird im turbulenten Bereich wiedergegeben durch

$\lambda = \frac{0{,}0619}{Re^{0{,}164}}$

Die Reibungsminderung α berechnet sich analog zur Rohrströmung; der Wert von α beträgt aber nur 1/2 bis 2/3 des α-Wertes, der sich bei Untersuchung derselben Lösung im Turbulenzrheometer ergibt. Für die beschriebene Scheibenapparatur erfolgt der Umschlag von der turbulenten zur laminaren Strömung bei einer Reynoldszahl von 230 000.

Für die wäßrige Lösung mit einem Gehalt von 5000 ppm an C_{12}DE-Sal wurden jeweils bei Re = 2 400 000 je nach Temperatur die folgenden Reibungsminderungen gefunden: für 10°C, α = 46,7 %; für 15°C, α = 45,2; für 20°C, α = 33,5 %. Die Ergebnisse zeigen, daß Turbulenzrheometer und Scheibenapparatur gleichermaßen zur Prüfung auf Reibungsminderung geeignet sind.

Beispiel 16

Wie in Beispiel 6 beschrieben, wurden Lösungen mit einem Gehalt von 2500 bis 5000 ppm an Dodecyldimethyloxethylammonium-salicylat (C_{12}DE-Sal) angesetzt. Als Lösungsmittel diente eine Mischung aus 90 Gew.-% E-Wasser und 10 Gew.-% Ethylenglykol. Diese Lösungen wurden, wie in Beispiel 9 beschrieben, in der Scheibenapparatur bei Temperaturen von -3°C bis 10°C auf Reibungsminderung untersucht. Wie die Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabelle 7 zeigt, bleibt die SB-Wirkung auch bei Zumischung von Ethylenglykol und unterhalb von 0°C erhalten. Von den erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen eignet sich daher insbesondere das C_{12}DE-Sal sehr gut für einen Einsatz in Kühlkreisläufen, in denen mittels Zusätzen wie Polyalkoholen Temperaturen unter 0°C erreicht werden können.

Beispiel 17

Wie in Beispiel 6 beschrieben, wurde eine Konzentrationsreihe von 750, 1500 und 3000 ppm von n-Hexadecyldimethyloxethylammonium-4-methoxisalicylat (C_{16}DE-4-methoxisalicylat), vgl. Beispiel 5, in E-Wasser angesetzt und im Turbulenzrheometer bei 40°C auf Reibungsminderung untersucht. Analog behandelt wurde eine 10 000 Gew.-ppm Lösung von n-Hexadecyldimethyloxyethylammoniumcaprylat (C_{16}DE-caprylat) vgl. Beispiel 4. Tabelle 8 faßt die Ergebnisse zusammen.

Beispiel 18

Wäßrige Lösungen unterschiedlicher n-Hexadecyldimethyloxethylammonium-salze (C_{16}DE-salz), wie C_{16}DE-1-nonat, C_{16}DE-2-oxy-3-naphthoat und C_{16}-heptan-1-sulfonat wurden durch Einwiegen der Salze C_{16}DE-Cl und Na-1-nonat bzw Na-2-oxy-3-naphthoat bzw. Na-1-heptansulfonat im molaren Mischungsverhältnis 1 : 1 hergestellt und wie in Beispiel 6 beschrieben vorbehandelt. Tabelle 9 faßt die Meßergebnisse zusammen, die bei den verschiedenen wäßrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen erhalten wurden.

Tabelle 1

T/°C	Konzentration/ppm	Re_{max}	α_{max}
22	750	3600 ± 360	37 ± 3
"	1000	4900 ± 490	50 ± 3
"	1500	6800 ± 680	51 ± 3
"	2000	10300 ± 1030	58 ± 3
40	300	3600 ± 360	07 ± 3
"	500	5000 ± 500	48 ± 3
"	750	6400 ± 640	53 ± 3
"	1000	8200 ± 820	56 ± 3
"	1500	9100 ± 910	56 ± 3
"	2000	13250 ± 1300	62 ± 3
"	5000	18400 ± 1800	62 ± 3
55	1000	6000 ± 600	55 ± 3
"	1500	8900 ± 890	64 ± 3
"	2000	12900 ± 1300	67 ± 3
"	5000	28100 ± 2800	70 ± 3
65	5000	12900 ± 1300	57 ± 3

Tabelle 2

C_{16}DE-Sal-Konz.: 750 ppm, Meßtemperatur 22°C

Konz/ppm	pH-Wert	Re_{max}	α_{max}
750	3,0	9700 ± 1000	56 ± 3
750	4,1	7100 ± 700	54 ± 3
750	7,9	6300 ± 600	53 ± 3
750	9,2	6900 ± 700	54 ± 3
750	11,0	11700 ± 1200	65 ± 3

Tabelle 3

C_{16}DE-Sal-Konz.: 750 ppm, Meßtemperatur 40°C

NaCl-Konz. mol/l	Re_{max}	α_{max}
$5 \cdot 10^{-5}$	7000 ± 700	56 ± 3
$1 \cdot 10^{-4}$	7200 ± 700	57 ± 3
$5 \cdot 10^{-4}$	9400 ± 900	57 ± 3
$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	13200 ± 1300	64 ± 3
$5 \cdot 10^{-3}$	16100 ± 1600	67 ± 3
0,01	16100 ± 1600	67 ± 3
0,05	13000 ± 1300	66 ± 3
0,1	9600 ± 1000	60 ± 3

Tabelle 4

C_{16}DE-Sal-Konz.: 750 ppm, Meßtemperatur 40° C

$NaCO_3$-Konz. mol/l	pH-Wert	Re_{max}	α_{max}
$5 \cdot 10^{-5}$	8,8	6500 ± 600	54 ± 3
$1 \cdot 10^{-4}$	8,8	7700 ± 800	54 ± 3
$5 \cdot 10^{-4}$	10,4	15700 ± 1600	66 ± 3
$1{,}66 \cdot 10^{-4}$	11,0	16500 ± 1600	66 ± 3
$5 \cdot 10^{-3}$	11,3	13600 ± 1400	67 ± 3
0,01	11,4	11700 ± 1200	65 ± 3

Tabelle 5

T/° C	Na_3PO_4-Konz. mol/l	pH-Wert	Re_{max}	α_{max}
40	$2 \cdot 10^{-5}$	8,6	8100 ± 800	57 ± 3
"	$5 \cdot 10^{-5}$	8,6	10200 ± 1000	57 ± 3
"	$1 \cdot 10^{-4}$	9,0	14600 ± 1500	69 ± 3
"	$5 \cdot 10^{-4}$	9,9	16600 ± 1700	66 ± 3
"	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	11,2	15100 ± 1500	67 ± 3
"	$5 \cdot 10^{-3}$	11,8	9700 ± 1000	69 ± 3
"	0,01	12,1	7200 ± 7000	57 ± 3
"	0,1	12,5	kein Effekt -	
55	$5 \cdot 10^{-5}$	"	4800 ± 500	35 ± 2
"	$1 \cdot 10^{-4}$	"	11200 ± 1100	68 ± 3
"	$5 \cdot 10^{-4}$	"	19300 ± 1900	72 ± 3
"	$1{,}66 \cdot 10^{-4}$	"	kein Effekt -	

Tabelle 6

C_{16}DE-Sal-Konz.: 750 ppm, Meßtemperatur 40° C

$CaCl_2$-Konz. mol/l	Re_{max}	α_{max}
$1 \cdot 10^{-4}$	7500 ± 750	57 ± 3
$5 \cdot 10^{-4}$	10400 ± 1000	62 ± 3
$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	13300 ± 1300	70 ± 3
0,01	13700 ± 1400	69 ± 3

Tabelle 7

C_{12}DE-Sal in Wasser/Ethylenglycol 90/10

T/° C	Konzentration/ppm	Re	α	
0	5000	1080000	37,8	± 2
-3.0	5000	1080000	32	± 2
-1.0	2500	1090000	32,5	± 2
+5.0	2500	1090000	31,0	± 2
+10.0	2500	1090000	4,8	± 1

Tabelle 8

Meßtemperatur 40° C

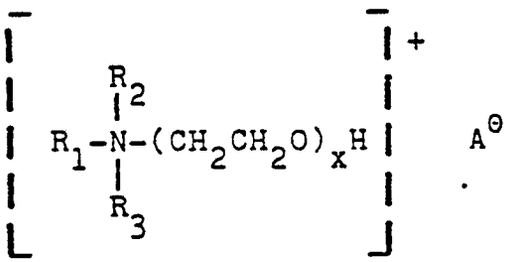
Substanz	Konzentration/ppm	Re_{max}	α_{max}
C_{16}DE-4-methoxyl-salicylat	750	5000 ±	50051 ± 3
	1500	7900 ±	80061 ± 3
	3000	10200 ±	100062 ± 3
C_{16}DE-caprylat	10000	5300 ±	50047 ± 3

Tabelle 9

Substanz	Temperatur °C	Konzentration ppm	Re_{max}	α_{max}
C_{16}DE-1-nonat	25	3000	13200 ±	130043 ± 3
"	25	5000	31500 ±	320073 ± 4
C_{16}DE-2-oxi-3	60	750	24200 ±	240072 ± 4
naphthoat	60	1500	32800 ±	330072 ± 4
	85	2000	31200 ±	310073 ± 4
C_{16}DE-1-heptan-sulfonat	40	5000	5000 ±	50040 ± 3

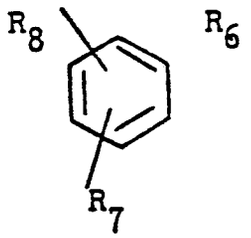
Patentansprüche

1. Quartärnere Ammoniumverbindungen der Formel

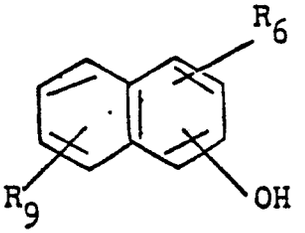


worin
R_1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 C-Atomen;
R_2 und R_3, gleich oder verschieden, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen;
x eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 3; sowie
$A^{\ominus}$ ein Alkyl- oder Alkenylsulfonat-Anion, ein Alkyl- oder Alkenylcarboxylat-Anion, ein Benzoat-, Naphthoat- oder Phenylsulfonat-Anion bedeuten,
ausgenommen die Verbindungen R = Alkyl, n = 1 und A = Alkylcarboxylat sowie die Verbindungen mit A = Tosylat.

2. Quartärnäre Ammoniumverbindungen nach Anspruch 1, wobei
R_1, R_2, R_3 und x die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
$A^{\ominus}$ ein geradkettiges C_6-C_9-Alkylsulfonat- oder C_6-C_9-Alkenylsulfonat-Anion, wobei die Summe der C-Atome in R_1 und im Sulfonat-Anion mindestens 21 betragen soll, ein geradkettiges C_6-C_9-Alkylcarboxylat- oder C_6-C_9-Alkenylcarboxylat-Anion wobei die Summe der C-Atome in R_1 und im Carboxylat-Anion mindestens 23 betragen soll oder ein Anion der Formeln

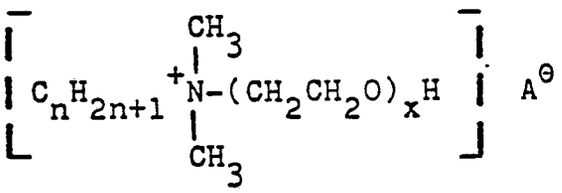


oder

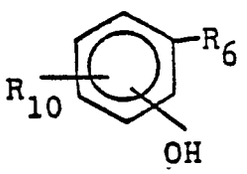


wobei
R_6 -COO^- oder -SO_3^-
R_7 Wasserstoff, Hydroxy in den Stellungen 2 und 3 zu R_6, NO_2, Fluor, Chlor, Brom oder Jod in der Stellung 3 zu R_6,
R_8 C_1-C_5-Alkyl, C_2-C_5-Alkenyl oder C_1-C_5-Alkoxy in den Stellungen 3, 4 oder 5 zu R_6 und
R_9 Wasserstoff oder Methyl bedeuten,
ausgenommen die Verbindungen R = Alkyl, n = 1 und A = Alkylcarboxylat sowie die Verbindungen mit A = Tosylst.

3. Verbindungen der Formel

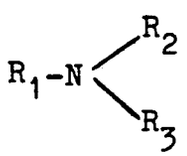


wobei
x eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 1,5 und
n eine Zahl von 12 bis 24 und
$A^{\ominus}$ ein Anion aus der Gruppe
a) $C_6H_{13}SO_3^-$ für den Fall n = 20-24,
b) $C_7H_{15}SO_3^-$ für den Fall n = 14-22,
c) $C_8H_{17}SO_3^-$ für den Fall n = 14-20,
d) 2-Phenylsulfonat, m-Halogenbenzoat oder Salicylat
e) ein Anion der Formel



mit
R_6 = SO_3^- oder COO^- und
R_{10} = C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy vorzugsweise in den Stellungen 4 oder 5 zu R_6 und OH vorzugsweise in den Stellungen 2 und 3 zur Carboxylgruppe,
f) 2-Hydroxy-1-naphthoat, 3-(oder 4)-Hydroxy-2-naphthoat oder die entsprechenden Naphtholsulfonsäure-Anionen bedeuten, wobei das Tosylat-Ion ausgenommen ist.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1 einschließlich der Bedeutung A= Tosylat, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der Formel



gleichzeitig mit Ethylenoxid und einer zur Neutralisation equivalenten Menge einer Säure der Formel

A - H

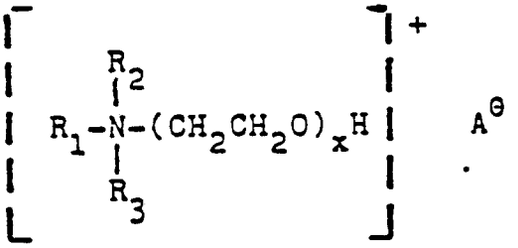
umsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Amin zuerst mit der Säure neutralisiert und dann mit Ethylenoxid umsetzt.

6. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1, einschließlich solcher Verbindungen, worin $A^{\ominus}$ ein Tosylat-Ion bedeutet, als Strömungsbeschleuniger.

Claims

1. A quaternary ammonium compound of the formula



in which

R_1 denotes an alkyl or alkenyl radical with 12 to 22 C atoms;

R_2 and R_3 are identical or different and denote an alkyl radical with 1 to 4 C atoms;

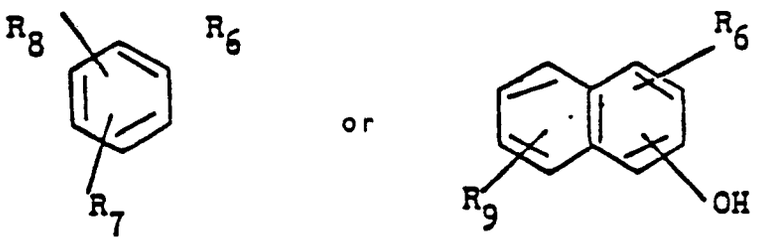
x denotes an integral or non-integral number from 1 to 3; and

$A^{\ominus}$ denotes an alkyl- or alkenylsulfonate anion, an alkyl- or alkenylcarboxylate anion or a benzoate, naphthoate or phenylsulfonate anion, the compounds R = alkyl, n = 1 and a = alkylcarboxylate and the compounds where A = tosylate being excluded.

2. A quaternary ammonium compound as claimed in claim 1, in which

R_1, R_2, R_3 and x have the meanings given in claim 1 and

$A^{\ominus}$ denotes a straight-chain C_6-C_9-alkylsulfonate or C_6-C_9-alkenylsulfonate anion, in which the sum of the carbon atoms in R_1 and in the sulfonate anion should be at least 21, a straight-chain C_6-C_9-alkylcarboxy-late or C_6-C_9-alkenylcarboxylate anion, in which the sum of the carbon atoms in R_1 and in the carboxylate anion should be at least 23, or an anion of the formulae



in which

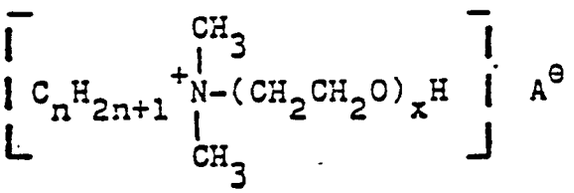
R_6 denotes $-COO^-$ or $-SO_3^-$,

R_7 denotes hydrogen, hydroxyl in position 2 or 3 relative to R_6, or NO_2, fluorine, chlorine, bromine or iodine in position 3 relative to R_6,

R_8 denotes C_1-C_5-alkyl, C_2-C_5-alkenyl or C_1-C_5-alkoxy in position 3, 4 or 5 relative to R_6, and

R_9 denotes hydrogen or methyl, the compounds R = alkyl, n = 1 and A = alkylcarboxylate and the compounds where A = tosylate being excluded.

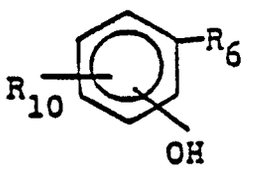
3. A compound of the formula



in which

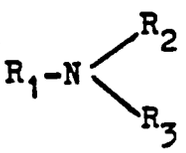
x denotes an integral or non-integral number from 1 to 1.5,

n denotes a number from 12 to 24 and
$A^{\ominus}$ denotes an anion from the group
a) $C_6H_{13}SO_3^-$ for the case where n = 20-24,
b) $C_7H_{15}SO_3^-$ for the case where n = 14-22,
c) $C_8H_{17}SO_3^-$ for the case where n = 14-20,
d) 2-phenylsulfonate, m-halogenobenzoate or salicylate,
e) an anion of the formula



where
R_6 = SO_3^- or COO^- and
R_{10} = C_1-C_4-alkyl or C_1-C_4-alkoxy, preferably in position 4 or 5 relative to R_6 and with OH preferably in position 2 or 3 relative to the carboxyl group, and
f) 2-hydroxy-1-naphthoate, 3- (or 4)-hydroxy-2-naphthoate and the corresponding naphtholsulfonic acid anions, the tosylate ion being excluded.

4. A process for the preparation of a compound as claimed in claim 1, including those in which A = tosylate, which comprises reacting an amine of the formula



simultaneously with ethylene oxide and an acid of the formula

A - H

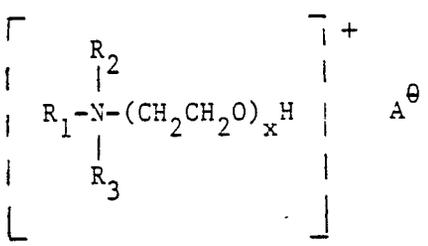
in an amount equivalent for neutralization.

5. The process as claimed in claim 4, wherein the amine is first neutralized with the acid and then reacted with ethylene oxide.

6. The use of a compound as claimed in claim 1, including a compound in which $A^{\ominus}$ denotes a tosylate ion, as a drag-reducing agent.

Revendications

1. Composés d'ammonium quaternaire, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule

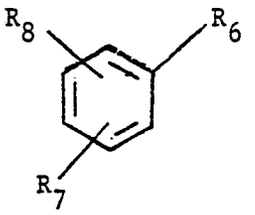


dans laquelle
R_1 représente un reste alkyle ou alcényle ayant 12 à 22 atomes de carbone;
R_2 et R_3 identiques ou différents, représentent chacun un reste alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone;
x est un nombre entier ou fractionnaire valant 1 à 3; et
$A^{\ominus}$ représente un anion alkylsulfonate ou alcénylsulfonate, un anion alkylcarboxylate ou alcénylcarboxylate, un anion benzoate, naphtoate ou phénylsulfonate,
à l'exclusion des composés dans lesquels R représente un groupe alkyle, n vaut 1 et A représente un groupe alkylcarboxylate, ainsi que les composés dans lesquels A est un groupe tosylate.

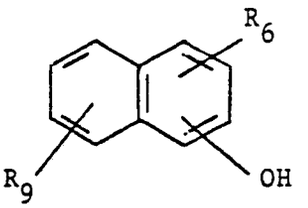
2. Composés d'ammonium quaternaire selon la revendication 1, caractérisés en ce que

R_1, R_2, R_3 et x ont le sens indiqué à la revendication 1 et

$A^{\ominus}$ représente un anion alkylsulfonate en C_6-C_9 ou alcénylsulfonate en C_6-C_9 linéaire, la somme des atomes de carbone présents dans R_1 et dans l'anion sulfonate valant au moins 21, un anion alkyl(en C_6-C_9)-carboxylate linéaire ou alcényl(en C_6-C_9) carboxylate linéaire, la somme des atomes de carbone présents dans R_1 et dans l'anion carboxylate valant au moins 23, ou un anion répondant aux formules:



ou



dans lesquelles

R_6 représente $-COO^-$ ou $-SO_3^-$,

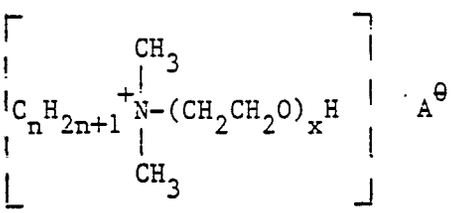
R_7 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle aux positions 2 et 3 par rapport à R_6, un groupe NO_2, un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode en position 3 par rapport à R_6;

R_8 représente un groupe alkyle en C_1-C_5, alcényle en C_2-C_5 ou alcoxy en C_1-C_5 aux positions 3, 4 ou 5 par rapport à R_6, et

R_9 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

à l'exclusion des composés dans lesquels R représente un groupe alkyle, n vaut 1 et A est un groupe alkylcarboxylate, ainsi que les composés dans lesquels A est un groupe tosylate.

3. Composés caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule:



dans laquelle

x est un nombre entier ou fractionnaire valant 1 à 1,5,

n est un nombre valant 12 à 24 et

$A^{\ominus}$ est un anion choisi parmi:

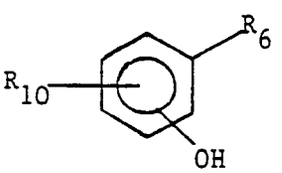
a) $C_6H_{13}SO_3^-$ dans le cas où n vaut 20 à 24,

b) $C_7H_{15}SO_3^-$ dans le cas où n vaut 14 à 22,

c) $C_8H_{17}SO_3^-$ dans le cas ou n vaut 14 à 20,

d) un groupe phénylsulfonate-2, m-halogénobenzoate ou salicylate,

e) un anion répondant à la formule:



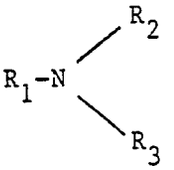
dans laquelle

R_6 représente un groupe SO_3^- ou COO^- et

R_{10} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, situés de préférence aux positions 4 ou 5 par rapport à R_6 et OH, situé de préférence aux positions 2 et 3 par rapport au groupe carboxyle.

f) un groupe hydroxy-2 naphtoate-1, hydroxy-(3 ou 4)-naphtoate-2 ou les anions naphtol sulfoniques correspondants, à l'exclusion de l'ion tosylate.

4. Procédé pour préparer les composés selon la revendication 1, y compris ceux dans lesquels A représente un groupe tosylate, caractérisé en ce qu'on fait réagir une amine de formule :

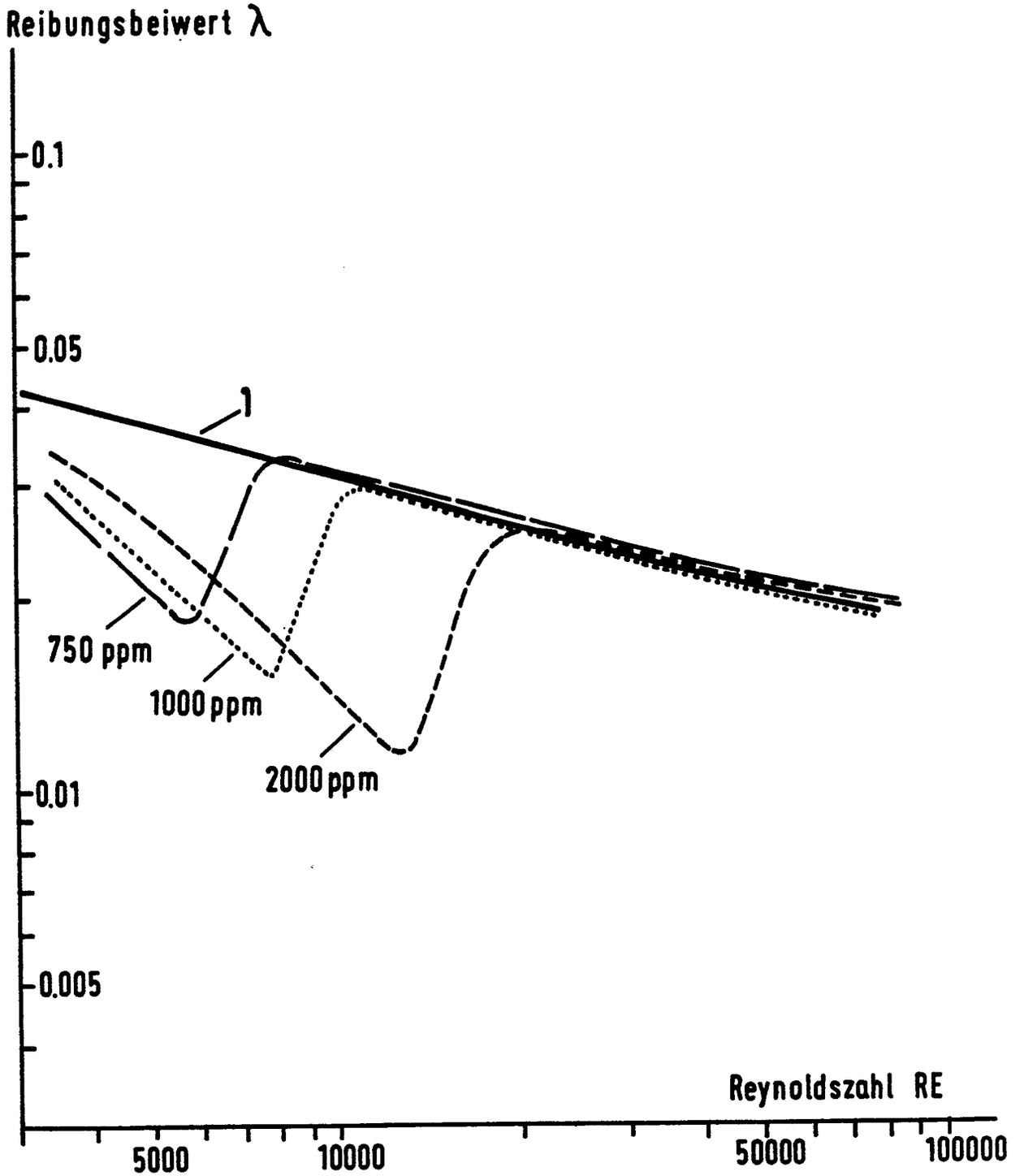


simultanément avec l'oxyde d'éthylène et avec une quantité, équivalente pour la neutralisation, d'un acide de formule:

A - H

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on neutralise tout d'abord l'amine avec l'acide, puis l'on fait réagir avec l'oxyde d'éthylène.

6. Utilisation des composés selon la revendication 1, y compris les composés dans lesquels A représente un ion tosylate, comme accélérateur d'écoulement.


Reibungsbeiwert λ
0.1
0.05
1
750 ppm
1000 ppm
2000 ppm
0.01
0.005
Reynoldszahl RE
5000
10000
50000
100000